

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194441  
 (43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.CI. C07C211/58  
 C07C217/92  
 C09K 11/06  
 // H05B 33/22

(21)Application number : 08-003585  
 (22)Date of filing : 12.01.1996

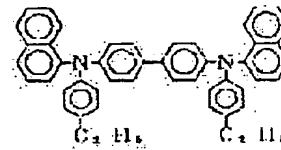
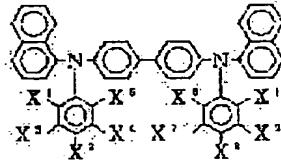
(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
 (72)Inventor : KAWAMURA HISAYUKI  
 NAKAMURA HIROAKI  
 HOSOKAWA CHISHIO

**(54) NAPHTHYL GROUP-BEARING DIAMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject new compound light in solubility to various solvents, easy to purify, and useful for highly stable organic electroluminescence(EL) elements of long service life and electrophotographic photoreceptors.

**SOLUTION:** This new compound is a diamine derivative expressed by formula I ( $X_1-X_{10}$  are each H, a 2-6C alkyl, alkoxy or phenyl; at least one of  $X_1-X_5$  and at least one of  $X_6-X_{10}$  are each a 2-6C alkyl, alkoxy or phenyl), e.g. a compound of formula II. The compound of formula II is obtained by reaction between N,N'-di-(1-naphthyl)-4,4'-benzidine and 4-ethyl-iodobenzene in the presence of anhydrous potassium carbonate, copper powder and DMSO. By using the compound of formula I as e.g. esp. a positive hole transport layer material or charge transport material, organic EL elements of long service life or electrophotographic photoreceptors can be obtained; besides, organic EL elements of long service life presenting high luminescent stability even under long-time continuous actuation can also be obtained.



I

II

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	25.05.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3168897
[Date of registration]	16.03.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194441

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 07 C 211/58  
 217/92  
 C 09 K 11/06  
 // H 05 B 33/22

識別記号  
 8828-4H  
 7457-4H  
 9636-4H

F I  
 C 07 C 211/58  
 217/92  
 C 09 K 11/06  
 H 05 B 33/22

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全13頁)

(21)出願番号 特願平8-3585

(22)出願日 平成8年(1996)1月12日

(71)出願人 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (72)発明者 川村 久幸  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
 式会社内  
 (72)発明者 中村 浩昭  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1290番地 出光興産株  
 式会社内  
 (72)発明者 細川 地潮  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
 式会社内  
 (74)代理人 弁理士 大谷 保

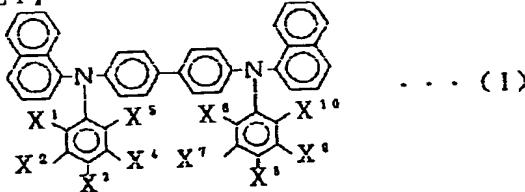
(54)【発明の名称】 ナフチル基を有するジアミン誘導体及び該誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57)【要約】

【課題】 各種溶媒に対して極めて溶解性が高く、精製が容易であり、有機EL素子あるいは電子写真感光体に用いた場合、安定性に優れた長寿命の素子あるいは感光体を与える新規なジアミン誘導体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるジアミン誘導体、及び該誘導体を、例えば正孔輸送層として用いる有機EL素子。

【化1】

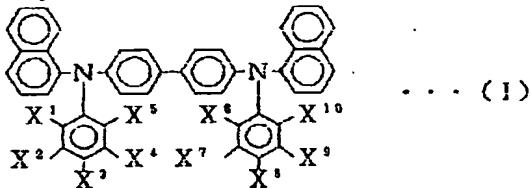


式中、X<sup>1</sup>～X<sup>10</sup>はそれぞれ水素、炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基であり、X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>の少なくともひとつ及びX<sup>6</sup>～X<sup>10</sup>の少なくともひとつは炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるジアミン誘導体。

【化1】



式中、X<sup>1</sup>～X<sup>10</sup>はそれぞれ水素、炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基であり、X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>の少なくともひとつ及びX<sup>6</sup>～X<sup>10</sup>の少なくともひとつは炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基である。

【請求項2】 請求項1記載のジアミン誘導体を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1記載のジアミン誘導体を正孔輸送層として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する）及びこれに適するジアミン誘導体に関し、さらに詳しくは、精製が容易で、各種溶媒に対し極めて良好な溶解性を示す特定のジアミン化合物及び、これを含有する、極めて長寿命の有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くし、小型化が容易であるために、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を有機発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔輸送層を有機発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が有機発光層に注入され、さらに、有機発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔輸送層が電子を輸送しないの

で、正孔輸送層と有機発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。このような有機EL素子の正孔輸送材料として、ナフチル基を有するジアミン誘導体が優れていることが米国特許第5,061,569号明細書に開示されている。また、電子写真感光体の分野においては電荷輸送材料として、ナフチル基を有するジアミン誘導体を使用することが特開平1-142657号公報に開示されている。

【0003】

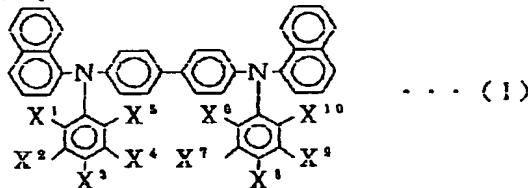
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのナフチル基を有するジアミン誘導体はいずれも各種溶媒に対する溶解度が低いものであり、このため精製が極めて困難なものであった。更に、このような化合物を正孔輸送層などに用いた有機EL素子においては、長時間連続駆動させると発光輝度が低下する等の問題があり、実用化の大きな障害となっていた。本発明はこのような状況下でなされたものである。すなわち、本発明は、各種溶媒に対して極めて溶解性が高く、精製が容易であり、有機EL素子あるいは電子写真感光体に用いた場合、安定性に優れた長寿命の素子あるいは感光体を与える新規なジアミン誘導体を提供すること、及び該ジアミン誘導体を用いることにより長時間連続駆動においても優れた発光安定性を示す長寿命な有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するナフチル基を有するジアミン誘導体が、各種溶媒に対して極めて高い溶解性を示し、精製が容易であり、これを、特に、正孔輸送層材料あるいは電荷輸送材料などとして用いることにより、長寿命な有機EL素子あるいは電子写真感光体が得られ、前記目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるジアミン誘導体、及び該ジアミン誘導体を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0005】

【化2】



(式中、X<sup>1</sup>～X<sup>10</sup>はそれぞれ水素、炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基であり、X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>の少なくともひとつ及びX<sup>6</sup>～X<sup>10</sup>の少なくともひとつは炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基である。また、

$X^1 \sim X^{10}$  はそれぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。)

【0006】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明のジアミン誘導体は、上記一般式(I)で表されるもの（以下、「本発明のジアミン誘導体」ということがある）である。一般式(I)において、 $X^1 \sim X^{10}$  のそれぞれで表される炭素数2～6のアルキル基としては、例えば、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、シクロブロピル基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、 $X^1 \sim X^{10}$  のそれぞれで表される炭素数2～6のアルコキシ基の例としては、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキソキシ基、シクロブロボキシ基、シクロブチキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等が挙げられる。

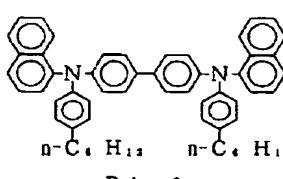
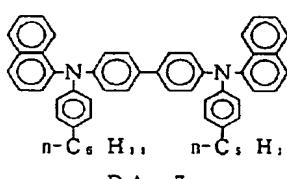
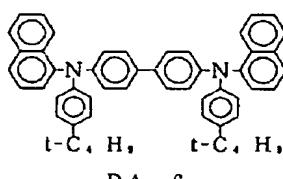
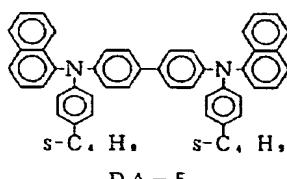
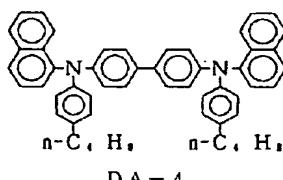
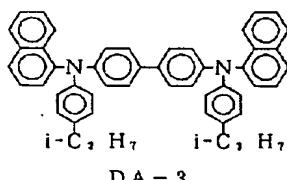
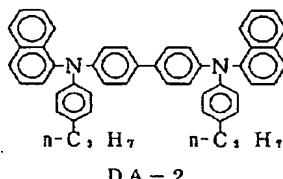
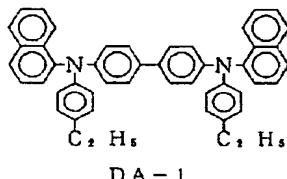
【0007】上記アルキル基あるいはアルコキシ基の炭素数が2より少ない場合は溶媒に対する溶解度が小さく<sup>\*20</sup>

\* 精製が困難であり、また6を超える場合は昇華性が悪くなり、蒸着による薄膜形成が困難となり好ましくない。従って、本発明においては上記アルキル基あるいはアルコキシ基の炭素数は2～4であることが更に好ましい。本発明においては、上記 $X^1 \sim X^{10}$  のそれぞれで表される基として、E-L素子などに用いた場合、初期性能に優れること、長寿命であること等の点から好ましくは、エチル基、イソブロピル基、tert-ブチル基、エトキシ基、フェニル基を挙げることができる。

【0008】本発明においては、一般式(I)において $X^1 \sim X^3$  の少なくとも一つ及び $X^6 \sim X^{10}$  の少なくとも一つ、好ましくは $X^1 \sim X^5$  の一つ及び $X^6 \sim X^{10}$  の一つが上記炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基である。上記置換基を有することにより、本発明の化合物は各種溶媒に対し高い溶解度を示すことができ、また精製が容易なものとなる。本発明のジアミン誘導体としては、具体的には下記の化合物が挙げられる。

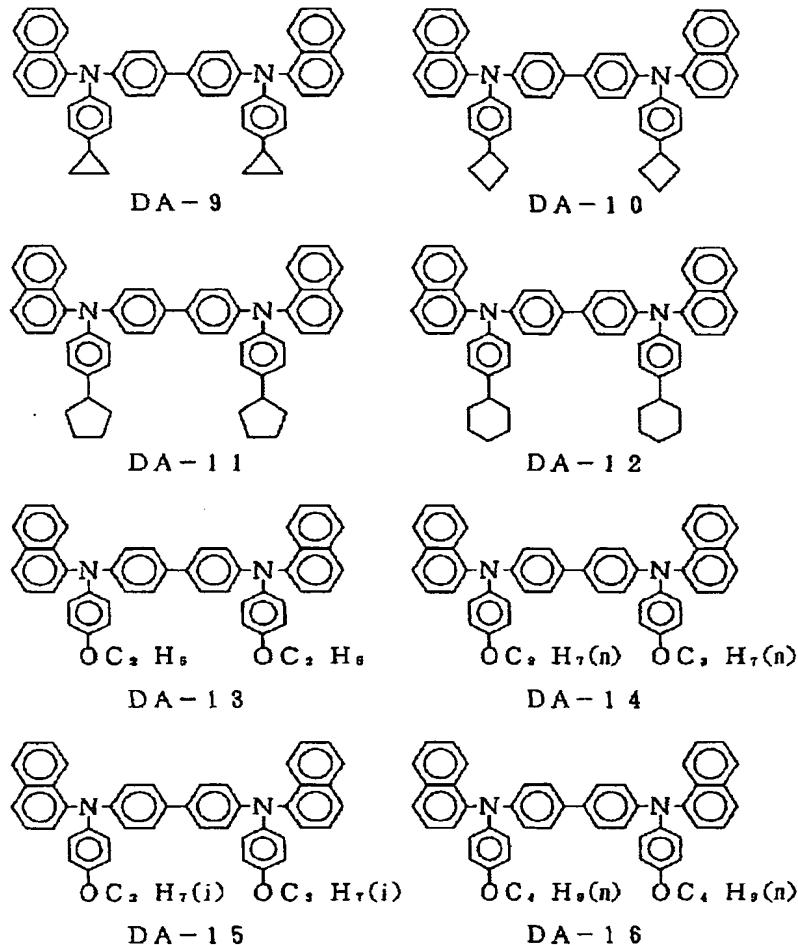
【0009】

【化3】



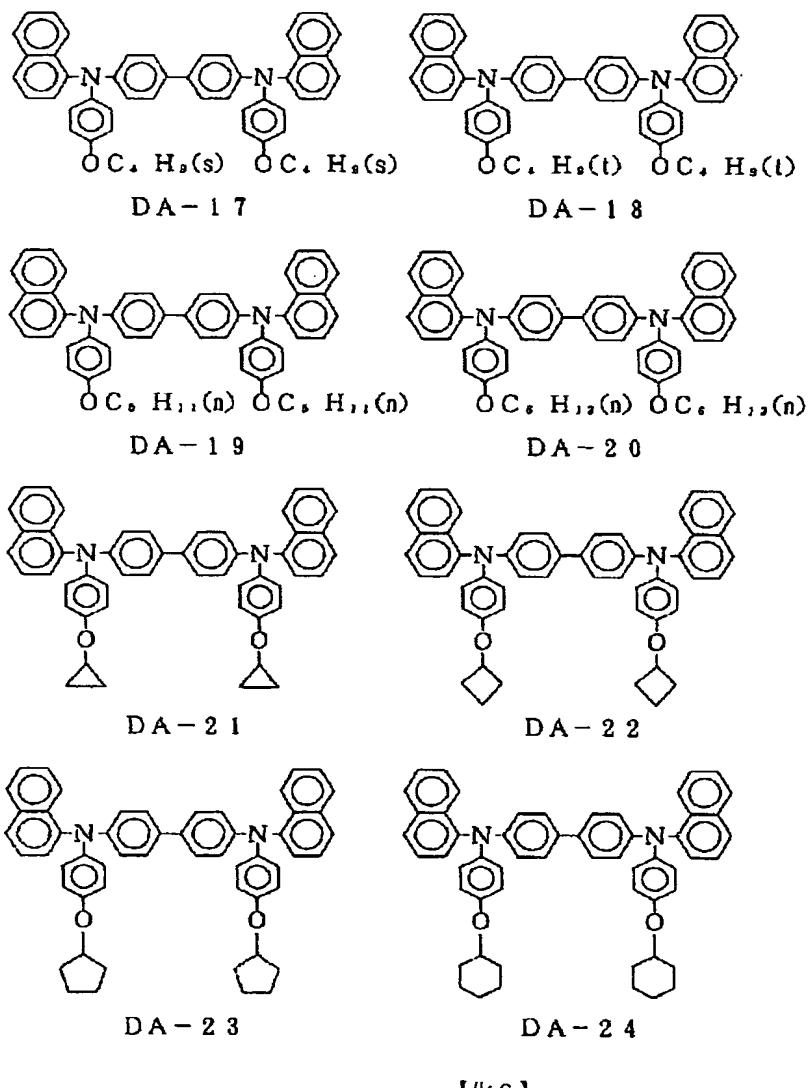
【0010】

【化4】

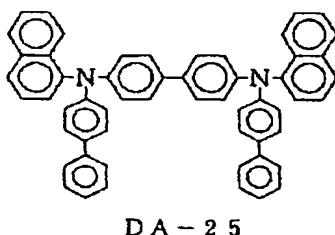


【0011】

【化5】

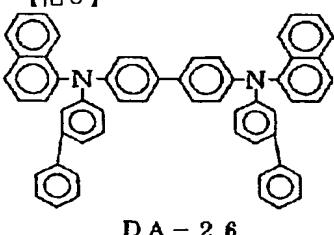


【0012】



ここで、 $n-C_3H_7-$ 、 $n-C_4H_9-$ 、 $n-C_5H_{11}-$ 、 $n-C_6H_{13}-$ の各基は各々 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシルを示し、 $i-C_3H_7-$ はイソプロピル基を、 $s-C_4H_9-$ は $s$ -エク-ブチル基を、 $t-C_4H_9-$ は $t$ -エク-ブチル基を示す。また、 $-OC_3H_7(n)$ 、 $-OC_4H_9(n)$ 、 $-OC_5H_{11}(n)$ 、 $-OC_6H_{13}(n)$ の各基は各々 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $n$ -ペントキシ基、 $n$ -ヘキソキシ基を示し、 $-OC_3H_7(i)$ はイソプロポキシ基を、 $-OC_4H_9(s)$ は $s$ -エク-ブトキシ基を、 $-OC_4H_9(t)$ は $t$ -エク-ブトキシ基を示す。これらは一種用いてもよく、二種

【化6】



以上を組み合わせて用いてよい。

【0013】有機EL素子の構造としては、①陽極／有機発光層／陰極、②陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極、③陽極／有機発光層／電子注入層／陰極、④陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などがあるが、本発明の有機EL素子は、一対の電極（陽極と陰極）により挟持された化合物層（上記①の構成の素子においては有機発光層、②の構成の素子においては正孔輸送層及び有機発光層、③の構成の素子においては有機発光層及び電子注入層、④の構成の素子においては正孔輸送層、有機発光層及び電子注入層）の少なくとも一層が、上記一般式(1)で表されるジアミン誘導体を含ん

でいれば、上記①～④のいずれの構成であってもよい。なお、これらの構成の有機EL素子は、いずれも基板により支持されることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来の有機EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【0014】本発明の有機EL素子の特徴部分である本発明のジアミン誘導体を含む層は、正孔輸送層又は有機発光層であることが望ましく、特に正孔輸送層であることが好ましい。上記ジアミン誘導体を含む正孔輸送層は、該ジアミン誘導体のみからなる単層構造でもよいし、該ジアミン誘導体と、有機EL素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている物質の層との複層構造であってもよい。さらには、該ジアミン誘導体と有機EL素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造であってもよい。

【0015】本発明のジアミン誘導体を含む正孔輸送層は、該ジアミン誘導体と、必要に応じて他の正孔輸送層材料とを用いて、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンドルコート法などにより形成することができる。さらには、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリエステルなどの透明ポリマーに、該ジアミン誘導体を分散させた溶液を用いたキャスト法、塗布法あるいはスピンドルコート法などや、透明ポリマーとの同時蒸着などによっても形成することができる。また、本発明のジアミン誘導体を含む有機発光層は、該ジアミン誘導体のみからなる単層構造であってもよいし、該ジアミン誘導体と、有機EL素子の有機発光層材料として従来より使用されている物質の層との複層構造であってもよい。さらには、該ジアミン誘導体と有機EL素子の有機発光層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造であってもよい。該ジアミン誘導体を含む有機発光層は、該ジアミン誘導体と、必要に応じて他の有機発光層材料とを用いて、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンドルコート法などにより形成することができる。

【0016】本発明の有機EL素子において、本発明のジアミン誘導体を含む層以外は、従来の有機EL素子と同様の材料を用いて形成することができる。例えば、陽極の材料としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。この陽極は、例えば蒸着法やスパッタリング法などの方法で、上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。有機発光層からの発光を陽極より取り出す場合、該陽極の透過率は10%より大きいことが望ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。この陽極の膜厚は材料にもよるが、

通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0017】一方、陰極の材料としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。該陰極材料の具体例としては、ナトリウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>、インジウムなどが挙げられる。この陰極は、蒸着法やスパッタリング法などの方法で、上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。有機発光層からの発光を陰極より取り出す場合、該陰極の透過率は10%より大きいことが望ましい。また、この陰極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。該陰極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選択される。なお、有機発光層からの発光を効率よく取り出す観点からは、上記陽極及び陰極の少なくとも一方を透明又は半透明物質により形成するのが好ましい。

【0018】また、本発明の有機EL素子における有機発光層を、本発明のジアミン誘導体と他の物質とにより形成する場合、ジアミン誘導体以外の他の有機発光層材料としては、例えば多環縮合芳香族化合物や、ベンゾオキサゾール系、ベンジチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物などの薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物の具体例としては、アセトラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格などを含む縮合環発光物質や、8～20個、好ましくは8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などが挙げられる。

【0019】また、上記ベンゾオキサゾール系、ベンジチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤としては、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール；4,4'-ビス(5,7-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン；4,4'-ビス(5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン；2,5-ビス(5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン；2,5-ビス(5-(α,α-ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン；2,5-ビス(5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)-3,4-ジフェニルチオフェン；2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン；4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル；5-メチル-2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾオキサゾール；2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナ

フト (1, 2-d) オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-(p-フェニレンジビニレン) ビスピエンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-(2-(4-カルボキシフェニル) ビニル) ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0020】上記金属キレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノイル)メタン)などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオンなどが挙げられる。また、上記ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン；1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン；1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン；ジスチリルベンゼン；1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン；1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン；1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン；1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0021】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も有機発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン；2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン；2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン；2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン；2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン；2, 5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。その他、欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリデン誘導体を有機発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン；4, 4'-ビフェニレンジメチリデン；2, 5-キシリレンジメチリデン；2, 6-ナフチレンジメチリデン；1, 4-ビフェニレンジメチリデン；1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン；9, 10-アントラセンジイルジメチリデン；4, 4'-(2, 2-ジ-t-ブチルフェニルビニル)ピフェニ

ル；4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ピフェニルなど、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0022】さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号公報に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号公報及び同2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体も、有機発光層の材料として用いることができる。これらの有機発光層材料は、所望の発光色や性能などに応じて適宜選ばれる。なお、本発明の有機EL素子における有機発光層は、米国特許第4, 769, 292号明細書に開示されているように、蛍光物質を加えて形成してもよい。この場合のベースとなる物質は、該ジアミン誘導体であってもよいし、該ジアミン誘導体以外の有機発光層材料であってもよい。さらには、該ジアミン誘導体と有機発光層材料との混合物であってもよい。蛍光物質を加えて有機発光層を形成する場合、蛍光物質の添加量は数モル%以下が好ましい。該蛍光物質は電子と正孔との再結合に応答して発光するため、発光機能の一部を担うことになる。

【0023】また、有機発光層材料としては、薄膜形成性を有していない化合物を用いることもできる。具体例としては、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン；1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン；テトラフェニルシクロペンタジエンなどが挙げられる。しかし、薄膜形成性を有しないこれらの材料を用いた有機EL素子は、素子の寿命が短いという欠点を有する。本発明の有機EL素子における正孔輸送層は、有機発光層が本発明のジアミン誘導体を含んでいれば、該ジアミン誘導体を含む層であってもよいし、該ジアミン誘導体を含まない層であってもよい。本発明のジアミン誘導体以外の正孔輸送層材料としては、有機EL素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている種々の物質を用いることができる。

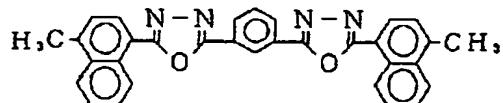
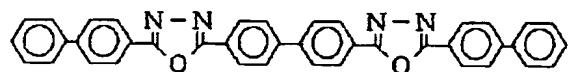
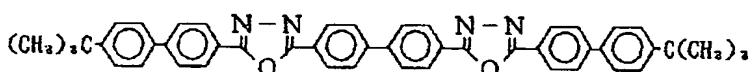
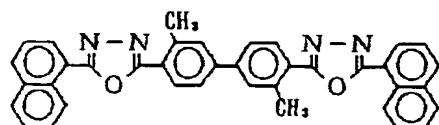
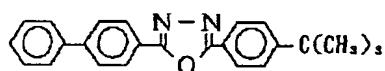
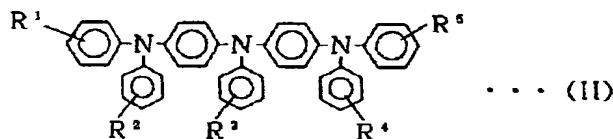
【0024】また、正孔輸送層として、本発明のジアミン誘導体を含む層を設ける場合、この正孔輸送層は、前記したように該ジアミン誘導体のみからなる単層構造、該ジアミン誘導体と有機EL素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている物質の層との複層構造、あるいは該ジアミン誘導体と有機EL素子の正孔輸送層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造のいずれであってもよい。この場合の好ましい層構造は、該ジアミン誘導体のみからなる単層構造又は該ジアミン誘導体層と、ポルフィリン化合物（特開昭63-295695号公報などに開示されているもの）の層又は有機半導体性オリゴマーの層との複層構造である。

【0025】上記ポリフィリン化合物の代表例として

は、ポリフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H-, 23H-ポルフィン銅(II) ; 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H-, 23H-ポルフィン亜鉛(II) ; 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペルフルオロフェニル)-21H-, 23H-ポルフィン；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウムフタロシアニンクロリド；フタロシアニン(無金属)；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亜鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また、上記有機半導体性オリゴマーとしては、特に一般式(II)

【0026】

【化7】



【0029】で表される化合物が挙げられる。なお、電子注入層は電子の注入性、輸送性、障害性のいずれかを有する層であり、上記の化合物の他に、Si系、SiC系、CdS系などの結晶性ないし非結晶性材料を用いることもできる。本発明の有機EL素子は、前記の陽極、陰極、有機発光層、必要に応じて設けられる正孔輸送層

【0027】(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又はフェニル基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。)で表される化合物が好適である。本発明の有機EL素子において必要に応じて設けられる電子注入層(電子注入輸送層)は、陰極より注入された電子を有機発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子伝達化合物の好ましいものとしては、例えば

【0028】

【化8】

及び電子注入層以外に、層間の付着性を改善するための層を有していてもよい。このような層、例えば有機発光層と陰極との付着性を改善するための層の材料の具体例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(8-キノリノール)インジウムなどのキノリノール金属錯体系化合物を挙げることができる。

【0030】以上説明した本発明の有機EL素子は、その構成に応じて、例えば以下のようにして製造することができる。

(a) 陽極／有機発光層（本発明のジアミン誘導体を含む）／陰極の構成を有する有機EL素子の製造－1－  
まず、適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に本発明のジアミン誘導体の薄膜を形成することにより、有機発光層を設ける。このジアミン誘導体の薄膜化は真空蒸着法、スピニコート法、キャスト法などの方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該ジアミン誘導体を薄膜化するに当たって真空蒸着法を適用する場合、その蒸着条件は、使用するジアミン誘導体の種類、目的とする有機発光層の結晶構造や会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim400^\circ\text{C}$ 、真空中度 $10^{-6}\sim10^{-3}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{ nm/sec}$ 、基板温度 $-50\sim+300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{ nm}\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0031】このようにして有機発光層を形成したのち、この有機発光層上に陰極物質からなる薄膜を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においては、製造順を逆にして、基板上に陰極／有機発光層／陽極の順に作製することも可能である。

(b) 陽極／有機発光層（本発明のジアミン誘導体を含む）／陰極の構成を有する有機EL素子の製造－2－  
まず、適当な基板上に、上記(a)の場合と同様にして陽極を作製する。次いで、この陽極上に正孔輸送層材料、有機発光層材料、電子注入層材料、接着剤（ポリビニルカルバゾールなど）などを含む溶液を塗布することにより、有機発光層を設ける。

【0032】次に、陰極物質からなる薄膜を、上記(a)の場合と同様にして有機発光層上に形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、有機発光層は、上記のようにして形成した層の上に、所望の有機発光層材料の薄膜を真空蒸着法などにより形成して複層構造としてもよい。あるいは、正孔輸送層材料や電子注入層材料と共に、有機発光層材料を同時蒸着させることにより、有機発光層を形成してもよい。

(c) 陽極／正孔輸送層（本発明のジアミン誘導体を含む）／有機発光層／陰極の構成を有する有機EL素子の製造  
まず、適当な基板上に、上記(a)の場合と同様にして

陽極を作製する。次いで、この陽極上に本発明のジアミン誘導体の薄膜を形成することにより正孔輸送層を設ける。この正孔輸送層の形成は、上記(a)における有機発光層（本発明のジアミン誘導体を含む）の形成と同様にして行うことができる。

【0033】次に、正孔輸送層上に、所望の有機発光層材料を用いて有機発光層を設ける。有機発光層は、真空蒸着法、スピニコート法、キャスト法などの方法により有機発光層材料を薄膜化することにより形成することができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この後、陰極物質からなる薄膜を上記(a)の場合と同様にして有機発光層上に形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に陰極／有機発光層／正孔輸送層／陰極の順に作製することが可能である。

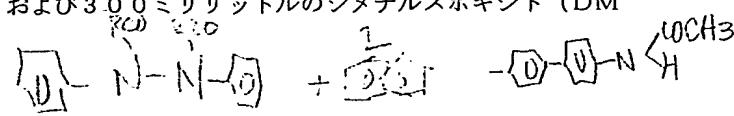
【0034】(d) 陽極／正孔輸送層（本発明のジアミン誘導体を含む）／有機発光層／電子注入層／陰極の構成を有する有機EL素子の製造  
まず、適当な基板上に、上記(c)の場合と同様にして陽極、正孔輸送層（本発明のジアミン誘導体を含む）及び有機発光層を形成する。有機発光層の形成後、この有機発光層上に電子伝達化合物からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\sim100\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して、電子注入層を形成する。この後、陰極物質からなる薄膜を上記(c)の場合と同様にして電子注入層上に形成して、陰極を作成する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に陰極／電子注入層／有機発光層／正孔輸送層／陽極の順に作成することが可能である。このようにして製造することができる本発明の有機EL素子は、陽極を+、陰極を-の極性にして $5\sim40\text{ V}$ の直流電圧を印加することにより、発光を生じる。逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。また、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときにのみ発光が生じる。なお、交流電圧を印加する場合、交流の波形は任意でよい。

【0035】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

参考例1 N, N'-ジ-(1-ナフチル)-4, 4'-ベンジジンの合成

10gのN, N-ジアセチル-4, 4'-ベンジジン（東京化成社製）、10gの1-ヨードナフタレン（東京化成社製）、10gの無水炭酸カリウム、1gの銅粉および300ミリリットルのジメチルスホキシド(DM



$\text{SO}_4^2-$ を500ミリリットルのナスフラスコに入れ、200°Cで48時間加熱攪拌した。無機物を濾別し、母液を減圧下で溶媒留去し、得られた残渣を1リットルのテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、50ミリリットルのメタノールに溶解させた10gの水酸化カリウム溶液を加え、80°Cで24時間加熱攪拌した。反応溶液を10リットルの水に注ぎ、生成した沈殿を濾過してを集め、6.7gの茶白色粉末を得た。これを原料Aとして以下の実施例に用いた。

#### 【0036】実施例1 DA-1の合成

原料A 1 gと4-エチルヨードベンゼン5 g(ランカスター社製)、5 gの無水炭酸カリウム、1 gの銅粉および200ミリリットルのDMSOを300ミリリットルのナスフラスコに入れ、200°Cで30時間加熱攪拌した。無機物を濾別し、母液を減圧下で溶媒留去し、得られた残渣をワコーゲルC-200(広島和光社製)を担持したカラムを用い、トルエンを溶媒にして精製したところ0.91 gの淡黄色粉末を得た(収率48%，融点198°C)。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図1に示す。

#### 【0037】実施例2 DA-3の合成

実施例1において、4-エチルヨードベンゼンに代えて4-i-プロピルヨードベンゼン(ランカスター社製)5 gを用いた以外は同様に反応を行ったところ0.66 gの淡黄色粉末を得た(収率54%，融点144°C)。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図2に示す。

#### 【0038】実施例3 DA-6の合成

実施例1において4-エチルヨードベンゼンに代えて4-t-ブチルヨードベンゼン(ランカスター社製)5 gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.58 gの淡黄色粉末を得た(収率36%，融点173°C)。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図3に示す。

#### 【0039】実施例4 DA-13の合成

実施例1において4-エチルヨードベンゼンに代えて4-ブロモフェネトン(アルドリッヂ社製)5 gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.70 gの淡黄色粉末を得た(収率47%，融点188°C)。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、 $\delta$  7.96~7.92 (d, 2H), 7.88~7.84 (d, 2H), 7.74~7.70 (d, 2H), 7.47~7.42 (t, 2H), 7.44~7.40 (t, 2H), 7.37~7.27 (m, 8H), 7.08~7.03 (m, 4H), 6.85~6.76 (m, 8H), 4.08~3.70 (q, 4H), 1.48~1.20 (t, 6H) ppmであった。

#### 【0040】実施例5 DA-25の合成

実施例1において4-エチルヨードベンゼンに代えてヨードビフェニル(アルドリッヂ社製)5 gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.43 gの淡黄色粉末を得た(収率25%，融点172°C)。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図4に示す。

#### 【0041】実施例6

実施例1で合成した化合物DA-1を用いて以下のようにして有機EL素子を作製した。25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。この透明支持基板を真空蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポート5つを用意してそれぞれに4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MT DATA)を500mg、DA-1を200mg、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg、4, 4'-ビス[2-(4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ビフェニル(DPAVBi)を200mg、最後にトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(A1q)を100mg入れ、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。

【0042】そして、まずMT DATA入りのポートを加熱してMT DATAを基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次にDA-1入りの前記ポートを加熱しDA-1を蒸発させて、膜厚20nmの正孔輸送層を成膜した。続いて、DPVBi入りのポートとDPAVBi入りのポートを同時に加熱蒸発させ正孔輸送層の上に、混合発光層として40nm積層蒸着した(混合比は重量比でDPVBi : DPAVBi = 40 : 1)。さらに最後のポートからA1q(電子注入層)を20nm堆積させた。最後に、これを真空槽から取り出して、上記発光層の上にステンレススチール製マスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。さらに、タンクステン製バスケットにAgワイヤー0.5g入れ、また別のモリブデン製ポートにMgリボン1gを入れた。真空槽内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧して、Mgを1.8nm/s、同時にAgを0.1nm/sの蒸発速度で蒸着して陰電極を作製した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg : Agを陰極として8Vの電圧を印加すると、青色に均一発光した。初期性能は8Vで電流密度4.0mA/cm<sup>2</sup>、輝度163cd/m<sup>2</sup>、効率1.61ルーメン/Wであった。初期100cd/m<sup>2</sup>で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命(輝度が半分になる時間)が1500時間であった。

#### 【0043】実施例7

実施例6においてDA-1に代えて実施例2で合成したDA-3を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

#### 実施例8

実施例6においてDA-1に代えて実施例3で合成したDA-6を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

## 実施例 9

実施例 6においてDA-1に代えて実施例4で合成したDA-13を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

## 【0044】実施例 10

実施例 6においてDA-1に代えて実施例5で合成したDA-25を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

## 【0045】比較例 1

正孔輸送層としてDA-1に代えてN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPD)を用いた以外は実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子にITOを陽極、Mg:Agを陰極として8Vの電圧を印加すると、青色に均一発光した。初期性能は8Vで電流密度4.0mA/cm<sup>2</sup>、輝度140cd/m<sup>2</sup>、効率1.37ルーメン/wであった。初期100cd/m<sup>2</sup>で乾燥室素中で定電流連続駆動すると半減寿命は950時間であり、明らかに実施例6のものより劣っていた。

## 比較例 2

実施例6においてDA-1に代えて、特開平1-142657号公報明細書の第12頁に記載の化合物No.181と同一の化合物である下記DA-0を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

## 【0046】

第 1 表

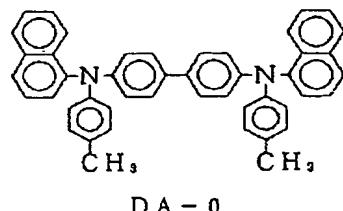
	正孔輸送 材料	初期性能(8V)			半減寿命 (hr)
		電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	効率 (lm/w)	
実施例 6	DA-1	4.0	163	1.61	1500
実施例 7	DA-3	4.0	159	1.56	1400
実施例 8	DA-6	3.9	161	1.62	1400
実施例 9	DA-13	4.2	152	1.42	1200
実施例 10	DA-25	3.8	155	1.60	1200
比較例 1	NPD	4.0	140	1.37	950
比較例 2	DA-0	4.1	138	1.32	480
比較例 3	DA-00	4.2	138	1.29	400

## 【0050】

【発明の効果】本発明の新規なジアミン誘導体は、各種溶媒に対して極めて溶解性が高く、精製が容易であり、有機EL素子あるいは電子写真感光体に用いた場合、安定性に優れ極めて長寿命の素子あるいは感光体を得ることができる。また、本発明のジアミン誘導体を用いることにより長時間連続駆動においても優れた発光安定性を示す長寿命な有機EL素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【化9】



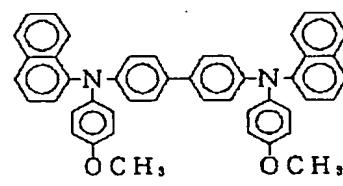
DA-0

## 【0047】比較例 3

実施例6においてDA-1に代えて、特開平1-142657号公報明細書の第14頁に記載の化合物No.240と同一の化合物である下記構造を有するDA-00を用いた以外は同様にしてEL素子を作製し評価した。

## 【0048】

## 【化10】



DA-00

実施例6～10および比較例1～3の結果を第1表に示す。

## 【0049】

## 【表1】

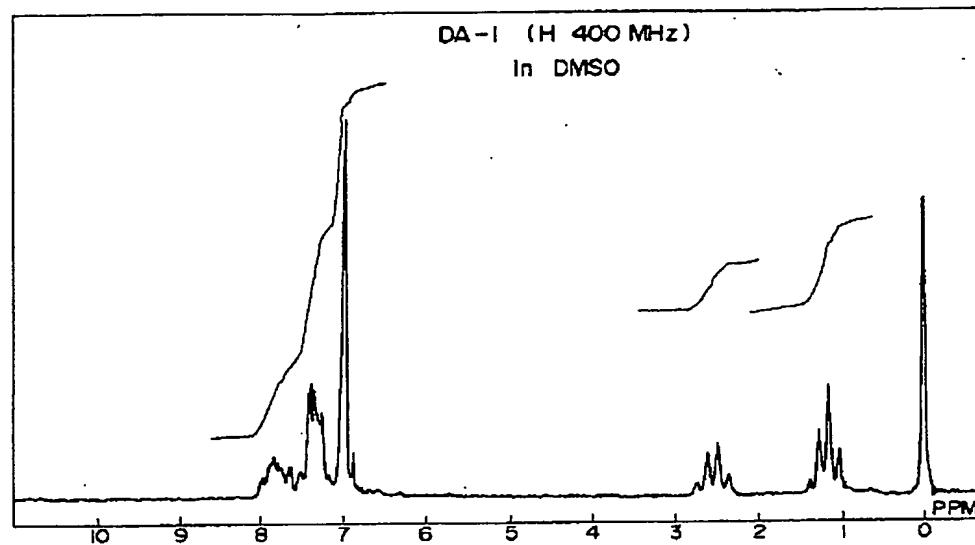
【図1】 実施例1で得られた本発明のジアミン誘導体の<sup>1</sup>H-NMRを示す図である。

【図2】 実施例2で得られた本発明のジアミン誘導体の<sup>1</sup>H-NMRを示す図である。

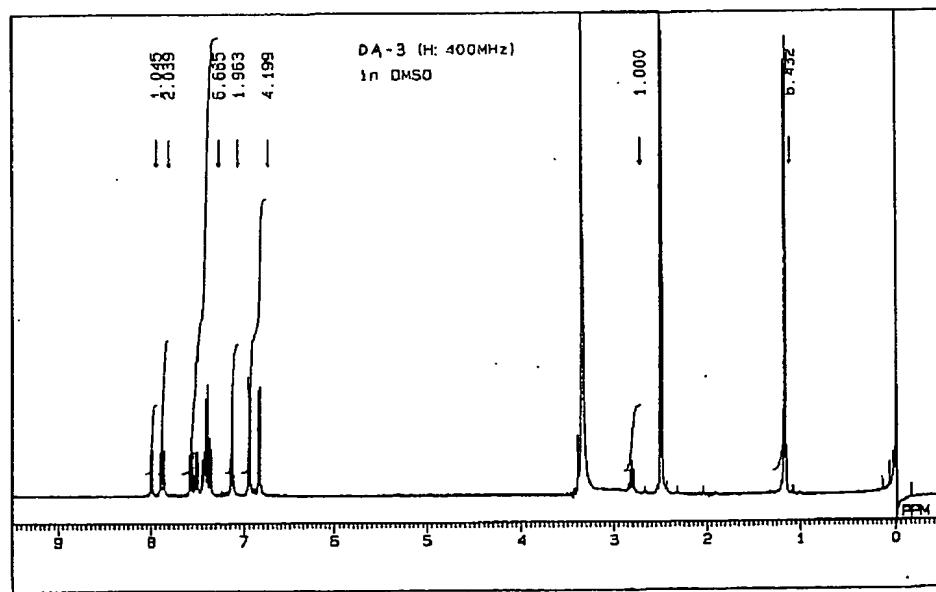
【図3】 実施例3で得られた本発明のジアミン誘導体の<sup>1</sup>H-NMRを示す図である。

【図4】 実施例5で得られた本発明のジアミン誘導体の<sup>1</sup>H-NMRを示す図である。

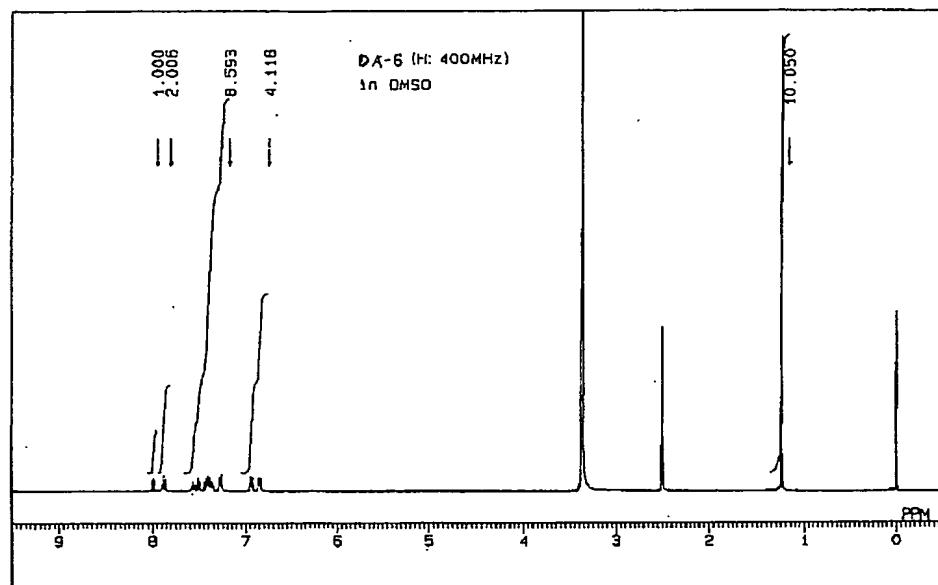
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

